

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  B05D 7/00, 5/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/40171  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. September 1998 (17.09.98)	
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00860		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, JP, KR, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 16. Februar 1998 (16.02.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 09 467.8 7. März 1997 (07.03.97) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): BETZ, Peter [DE/DE]; Am Roggenkamp 172, D-48165 Münster (DE). KLEIMANN, Rainer [DE/DE]; Gartensticgc 5, D-48341 Altenberge (DE). MEISENBURG, Uwe [DE/DE]; Kardinal-Galen-Strasse 42, D-47051 Duisburg (DE). JOOST, Karl-Heinz [DE/DE]; Gartenstrasse 7, D-53842 Troisdorf (DE). HESSELMAYER, Andrea [DE/DE]; Hersch 92, D-48317 Drensteinfurt (DE).			
(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Kaiserswerther Strasse 74, D-40878 Ratingen (DE).			
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SCRATCH RESISTANT COATINGS AND ITS USE, IN PARTICULAR FOR PRODUCING MULTILAYERED COATS OF ENAMEL			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG KRATZFESTER BESCHICHTUNGEN, INSbesondere ZUR HERSTELLUNG VON MEHRSCHICHTLACKIERUNGEN			
(57) Abstract			
A process for producing scratch resistant coatings is characterised in that a coating medium is applied which in the hardened state has a storage module E' in a rubber-elastic range of at least $10^{7.6}$ Pas and a loss factor $\tan\delta$ at 20 °C of maximum 0.10. The storage module E' and the loss factor have been measured by thermodynamic-mechanical analysis of homogeneous free films with a 40 µm thick layer, $\pm 10$ . Also disclosed is the use of this process for producing multilayered coats of enamel and a coating medium suitable for carrying out this process.			
(57) Zusammenfassung			
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Beschichtungsmittel aufgebracht wird, das im ausgehärteten Zustand ein Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens $10^{7.6}$ Pa und einen Verlustfaktor $\tan\delta$ bei 20 °C von maximal 0,10 aufweist, wobei das Speichermodul E' und der Verlustfaktor mit der Dynamisch-Mechanischen-Thermo-Analyse an homogenen freien Filmen mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10$ µm gemessen worden sind. Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem die Verwendung des Verfahrens zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen sowie die für dieses Verfahren geeigneten Beschichtungsmittel.			

#### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

**Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen, insbesondere zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen**

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen, insbesondere von kratzfesten Mehrschichtlackierungen.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem für dieses Verfahren geeignete Beschichtungsmittel.

10 In den vergangenen Jahren wurden bei der Entwicklung säure- und etchbeständiger Klarlacke für die Automobilserienlackierung große Fortschritte erzielt. In neuerer Zeit besteht nun vermehrt der Wunsch der Automobilindustrie nach kratzfesten Klarlacken, die gleichzeitig in den übrigen Eigenschaften das bisherige Eigenschaftsniveau beibehalten.  
15

Derzeit gibt es aber zur quantitativen Beurteilung der Kratzfestigkeit einer Beschichtung verschiedene Prüfmethoden, wie beispielsweise die Prüfung mittels des BASF-Bürstentests, mittels der Waschbürstenanlage der Firma AMTEC oder verschiedene Prüfmethoden von Automobilherstellern u.a. Nachteilig ist jedoch, daß die einzelnen Prüfergebnisse nicht in jedem Fall korrelierbar sind, d.h. daß die Prüfergebnisse bei ein und derselben Beschichtung je nach gewählter Prüfmethode sehr unterschiedlich ausfallen können und das Bestehen eines Kratzfestigkeitstests u.U. keine Rückschlüsse auf das Verhalten in einem anderen Kratztest erlaubt.  
20

25 Es besteht daher der Wunsch nach einer Methode zur quantitativen Beurteilung der Kratzfestigkeit, bei der mit Hilfe von nur einer Untersuchung der Probe zuverlässige Aussagen über die Kratzfestigkeit der Beschichtung möglich sind. Insbesondere sollte das Ergebnis dieser Untersuchung zuverlässige Rückschlüsse  
30 auf die Kratzfestigkeit der Beschichtung in den verschiedenen, obengenannten Tests der Kratzfestigkeit erlauben.

In der Literatur sind nun bereits einige Untersuchungen über die physikalischen Vorgänge bei der Erzeugung von Kratzern und daraus abgeleitete Zusammenhänge

zwischen der Kratzfestigkeit und anderen physikalischen Kenngrößen der Beschichtung beschrieben. Eine aktuelle Übersicht über verschiedene Literatur zu kratzfesten Beschichtungen findet sich beispielsweise in J.L. Courter, 23rd Annual International Waterborne, High-Solids and Powder Coatings Symposium, New 5 Orleans 1996.

Außerdem wird beispielsweise in dem Artikel von S. Sano et al., "Relationship Between Viscoelastic Property and Scratch Resistance of Top-Coat Clear Film", Toso Kagaku 1994, 29 (12), Seiten 475 - 480, die Kratzfestigkeit von 10 verschiedenen, thermisch härtenden Melamin/Acrylat- oder Isocyanat/Acrylat-Systemen mit Hilfe eines Waschbürstentests ermittelt und die gefundene Kratzfestigkeit in Bezug zu viskoelastischen Eigenschaften der Beschichtung gesetzt.

15 Aus den dort beschriebenen Prüfergebnissen folgern die Autoren, daß Beschichtungen dann eine gute Kratzfestigkeit zeigen, wenn entweder das sogenannte "Inter-crosslinking molecular weight" unter 500 liegt oder wenn die Glasübergangstemperatur 15 °C oder niedriger ist. Im Falle der Klarlackfilme im Automobilbereich ist es allerdings erforderlich, daß zur Erzielung einer ausreichenden Härte der Beschichtungen die Glasübergangstemperatur oberhalb von 20 15 °C liegt. Die Verbesserung der Kratzfestigkeit durch Erhöhen der Anzahl der Vernetzungspunkte führt in der Praxis außerdem oft zu vielfältigen Problemen, wie beispielsweise einer unzureichenden Lagerstabilität sowie einer oft nur unvollständigen Reaktion aller Vernetzungsstellen.

25 Auch in dem Artikel von M. Rösler, E. Klinke und G. Kunz in Farbe + Lack, Heft 10, 1994, Seiten 837 - 843, wird die Kratzfestigkeit unterschiedlicher Beschichtungen mittels verschiedener Prüfmethoden untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß harte Lacke bei gleicher Belastung eine höhere Schädigung und damit eine geringere Kratzfestigkeit aufweisen als weiche Lacke.

Ferner wird auch in dem Tagungsbericht von B.V. Gregorovich und P.J. Mc Goncal, Proceedings of the Advanced Coatings Technology Conference, Illinois, USA, 3. - 5. November 1992, Seiten 121 - 125, festgestellt, daß durch die

Erhöhung des plastischen Charakters (Zähigkeit) von Beschichtungen die Kratzfestigkeit aufgrund des verbesserten plastischen Fließens (Ausheilen des Kratzers) verbessert wird, wobei aber der Erhöhung des plastischen Charakters Grenzen durch die übrigen Eigenschaften der Beschichtung gesetzt sind.

5

Ferner sind aus P. Betz und A. Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22 (1993), Seiten 27 - 37, verschiedene Verfahren zur Bestimmung der Kratzfestigkeit von Beschichtungen bekannt. In diesem Artikel wird außerdem darauf hingewiesen, daß die Kratzfestigkeit von Beschichtungen außer durch die  
10 Glasübergangstemperatur beispielsweise noch durch die Homogenität des Netzwerkes beeinflußt wird.

In diesem Artikel wird vorgeschlagen, die Kratzfestigkeit der Klarlack-Beschichtungen durch den Einbau von Siloxan-Makromonomeren zu erhöhen, da  
15 diese Siloxan-Makromonomeren zu einer erhöhten Homogenität der Klarlack-Oberfläche und oberhalb von 60 °C zu einem verbesserten plastischen Fließen führen.

Schließlich ist beispielsweise aus Loren W. Hill, Journal of Coatings Technology,  
20 Vol. 64, No. 808, May 1992, Seiten 29 bis 41, der Zusammenhang zwischen Speichermodul und Vernetzungsdichte bekannt. Hinweise oder Angaben, wie kratzfeste Beschichtungen erhalten werden können, sind jedoch in diesem Artikel nicht enthalten.

25 Weiterhin ist aus der EP-A-540 884 ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen insbesondere auf dem Kraftfahrzeugsektor unter Verwendung von radikalisch und/oder kationisch polymerisierbaren, silikonhaltigen Klarlacken bekannt, bei dem die Applikation des Klarlacks bei einer Beleuchtung mit Licht einer Wellenlänge von über 550 nm oder unter Ausschluß von Licht  
30 erfolgt und bei dem anschließend die Klarlackschicht mittels energiereicher Strahlen gehärtet wird. Die so erhaltenen Oberflächen sollen ein gutes optisches Verhalten und eine gute Kratzbeständigkeit aufweisen. Nähere Angaben zu der Höhe der Kratzfestigkeit sowie Angaben, wie die Kratzfestigkeit bestimmt wurde, sind jedoch in der EP-A-540 884 nicht enthalten.

Schließlich ist auch aus der EP-A-568 967 ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen insbesondere auf dem Kraftfahrzeugsektor unter Verwendung von strahlenhärtbaren Klarlacken bekannt. Gemäß EP-A-  
5 568 967 ist es jedoch erfundungswesentlich, daß zur Erzielung von Klarlackschichten mit einer hohen optischen Qualität zunächst ein thermisch härtender Klarlack und danach ein strahlenhärtbarer Klarlack aufgebracht wird.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur  
10 Herstellung von kratzfesten Beschichtungen zur Verfügung zu stellen. Dabei sollten die in diesem Verfahren eingesetzten Beschichtungsmittel gleichzeitig eine gute Lagerstabilität (mindestens 8 Wochen bei Lagerung bei 50 °C) aufweisen und zu Beschichtungen führen, die gleichzeitig zu der hohen Kratzfestigkeit eine hohe Chemikalienbeständigkeit, eine gute Feuchteresistenz und gute Polierbarkeit aufweisen.  
15 Diese Beschichtungsmittel sollten ferner als Klarlack und/oder Decklack zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung, insbesondere auf dem Kraftfahrzeugsektor, geeignet sein. Ferner sollten die ausgehärteten Beschichtungsmittel eine gute Witterungsbeständigkeit, eine gute Säure/Base-Beständigkeit und eine gute Beständigkeit gegenüber Vogelkot u.ä., einen hohen Glanz und ein gutes  
20 Appearance aufweisen.

Außerdem sollte die objektive Beurteilung der Kratzfestigkeit der gehärteten Beschichtung unabhängig vom jeweils gewählten Prüfverfahren anhand physikalischer Kenngrößen möglich sein. Dabei sollte dieses Verfahren zur  
25 Ermittlung der physikalischen Kenngrößen praxisnah einsetzbar sein und mit hinreichender Genauigkeit eine der visuellen Bewertung möglichst adäquate Charakterisierung der Kratzfestigkeit ermöglichen.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein Verfahren zur Herstellung von  
30 kratzfesten Beschichtungen gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Beschichtungsmittel eingesetzt wird, das nach Aushärtung ein Speichermodul  $E'$  im gummielastischen Bereich von mindestens 107,6 Pa und einen Verlustfaktor  $\tan\delta$  bei 20 °C von maximal 0,10 aufweist, wobei das Speichermodul  $E'$  und der Verlustfaktor  $\tan\delta$  mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse an

homogenen freien Filmen mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  gemessen worden sind.

5 Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind ferner auch die Verwendung des Verfahrens zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung sowie für dieses Verfahren geeignete Beschichtungsmittel.

10 Es ist überraschend und war nicht vorhersehbar, daß nur durch die Messung der viskoelastischen Eigenschaften mittels der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (im folgenden auch kurz DMTA genannt) an freien Filmen ein universelles, repräsentatives Auswahlkriterium für die Bereitstellung von Beschichtungsmitteln, die zu kratzfesten Beschichtungen führen, zur Verfügung steht. Dabei sind die Ergebnisse der DMTA-Messungen mit den Ergebnissen der unterschiedlichen Prüfmethoden der Kratzfestigkeit korrelierbar, so daß nur 15 anhand der Ergebnisse der DMTA-Messungen Aussagen über die Ergebnisse in anderen Kratzfestigkeits-Tests, wie z.B. dem BASF-Bürstentest oder dem AMTEC-Test oder verschiedenen Prüfmethoden der Automobilhersteller, möglich sind.

20 Ferner ist es überraschend, daß auch Lacke, die bei Prüftemperatur nur einen mittleren oder sogar einen geringen plastischen Anteil, dafür aber einen sehr hohen Speichermodul im gummielastischen Bereich aufweisen, trotzdem Beschichtungen mit einer hohen Kratzfestigkeit ergeben. Von besonderem Vorteil ist dabei, daß diese erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zu Beschichtungen führen, die 25 gleichzeitig zu der hohen Kratzfestigkeit eine gute Polierbarkeit, eine gute Feuchteresistenz, eine gute Witterungsbeständigkeit, eine gute Chemikalien- sowie Säure/Base-Beständigkeit und einen hohen Glanz aufweisen. Ferner weisen die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eine gute Lagerstabilität von 8 Wochen bei Lagerung bei  $50^\circ\text{C}$  auf.

30 Im folgenden werden nun zunächst die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen eingesetzten Beschichtungsmittel näher erläutert.

Es ist erfindungswesentlich, daß das Beschichtungsmittel so ausgewählt wird, daß das ausgehärtete Beschichtungsmittel im gummielastischen Bereich ein Speichermodul  $E'$  von mindestens  $10^{7,6}$  Pa, bevorzugt von mindestens  $10^{8,0}$  Pa, besonders bevorzugt von mindestens  $10^{8,3}$  Pa, und einen Verlustfaktor bei  $20^{\circ}\text{C}$  von  
5 maximal 0,10, bevorzugt von maximal 0,06, aufweist, wobei das Speichermodul  $E'$  und der Verlustfaktor  $\tan\delta$  mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse an homogenen freien Filmen mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  gemessen worden sind. Der Verlustfaktor  $\tan\delta$  ist dabei definiert als der Quotient aus dem Verlustmodul  $E''$  und dem Speichermodul  $E'$ .

10 Die Dynamisch-Mechanische Thermo-Analyse ist eine allgemein bekannte Meßmethode zur Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften von Beschichtungen und beispielsweise beschrieben in Murayama, T., Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material, Elsevier, New York, 1978 und Loren W.  
15 Hill, Journal of Coatings Technology, Vol. 64, No. 808, May 1992, Seiten 31 bis 33.

Die Durchführung der Messungen kann beispielsweise mit den Geräten MK II, MK III oder MK IV der Firma Rheometrics Scientific erfolgen.

20 Der Speichermodul  $E'$  und der Verlustfaktor  $\tan\delta$  werden an homogenen freien Filmen gemessen. Die freien Filme werden in bekannter Weise dadurch hergestellt, daß das Beschichtungsmittel auf Substraten appliziert und gehärtet wird, auf denen das Beschichtungsmittel nicht haftet. Als Beispiele für geeignete Substrate seien  
25 Glas, Teflon und insbesondere Polypropylen genannt. Polypropylen weist dabei den Vorteil einer guten Verfügbarkeit auf und wird daher normalerweise als Trägermaterial eingesetzt.

30 Die Schichtdicke der zur Messung eingesetzten freien Filme beträgt dabei im allgemeinen  $40 \pm 10 \mu\text{m}$ .

Die spezielle Auswahl der Beschichtungsmittel über den Wert des Speichermoduls im gummielastischen Bereich und des Verlustfaktors bei  $20^{\circ}\text{C}$  der ausgehärteten Beschichtungsmittel ermöglicht dabei in einfacher Weise die Bereitstellung von

Beschichtungsmitteln mit dem gewünschten Eigenschaftsprofil einer guten Kratzfestigkeit bei gleichzeitig guter Polierbarkeit, Chemikalien- und Feuchteresistenz sowie Witterungsbeständigkeit, da beide Kenngrößen durch einfache DMTA-Messungen bestimmbar sind. Ferner weisen die resultierenden

5 Beschichtungen einen hohen Glanz und eine Säure- und Basebeständigkeit auf, die vergleichbar ist zu den entsprechenden Werten herkömmlicher, thermisch gehärteter Lacke.

Es ist dabei überraschend, daß auch Lacke, die bei Prüftemperatur nur einen mittleren oder sogar einen geringen plastischen Anteil, dafür aber einen hohen bis sehr hohen Speichermodul im gummielastischen Bereich aufweisen, Beschichtungen mit einer hohen Kratzfestigkeit ergeben.

10 Die Kratzfestigkeit der ausgehärteten Beschichtungen wird dabei bevorzugt mit Hilfe des in Fig. 2 auf Seite 28 des Artikels von P. Betz und A. Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22 (1993), Seiten 27 - 37, beschriebenen BASF-Bürstentests, der allerdings bezüglich des verwendeten Gewichts (2000 g statt der dort genannten 280 g) abgewandelt wurde, folgendermaßen beurteilt.

15 20 Bei diesem Verfahren wird die Lackoberfläche mit einem Siebgewebe, welches mit einer Masse belastet wird, geschädigt. Das Siebgewebe und die Lackoberfläche werden mit einer Waschmittel-Lösung reichlich benetzt. Die Prüftafel wird mittels eines Motorantriebs in Hubbewegungen unter dem Siebgewebe vor- und zurückgeschoben.

25 Zur Herstellung der Prüftafeln wird zunächst eine ETL mit einer Schichtdicke von 18 - 22 µm, dann ein Füller mit einer Schichtdicke von 35 - 40 µm, dann ein schwarzer Basislack mit einer Schichtdicke von 20 - 25 µm und abschließend das zu prüfende Beschichtungsmittel mit einer Schichtdicke von 40 - 45 µm appliziert

30 und jeweils gehärtet. Die Tafeln werden nach Applikation der Lacke mindestens 2 Wochen bei Raumtemperatur gelagert, bevor die Prüfung durchgeführt wird.

Der Prüfkörper ist mit Nylon-Siebgewebe (Nr. 11, 31 µm Maschenweite, Tg 50 °C) bespanntes Radiergummi (4,5 x 2,0 cm, breite Seite senkrecht zur Kratzrichtung). Das Auflagegewicht beträgt 2000 g.

5 Vor jeder Prüfung wird das Siebgewebe erneuert, dabei ist die Laufrichtung der Gewebemaschen parallel zur Kratzrichtung. Mit einer Pipette wird ca. 1 ml einer frisch aufgerührten 0,25%igen Persil-Lösung vor dem Radiergummi aufgebracht. Die Umdrehungszahl des Motors wird so eingestellt, daß in einer Zeit von 80 s 80 Doppelhübe ausgeführt werden. Nach der Prüfung wird die verbleibende 10 Waschflüssigkeit mit kaltem Leitungswasser abgespült und die Prüftafel mit Druckluft trockengeblasen. Gemessen wird der Glanz nach DIN 67530 vor und nach Beschädigung (Meßrichtung senkrecht zur Kratzrichtung).

15 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel weisen dabei eine deutlich verbesserten Kratzfestigkeit im BASF-Bürstentest auf. Bevorzugt weist das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel dabei im ausgehärteten Zustand eine solche Kratzfestigkeit auf, daß der Delta-Glanz-Wert nach dem BASF-Bürstentest des ausgehärteten, über einem Basislack applizierten Beschichtungsmittels maximal 8, bevorzugt maximal 4 und besonders bevorzugt 0 beträgt.

20 25 30 Die Säure/Base-Beständigkeit wird mit Hilfe des sogenannten BART-Tests (BASF ACID RESISTANCE TEST) geprüft:  
Die obenbeschriebenen, mit ETL, Füller, Basislack und Decklack beschichteten Stahlbleche werden auf einem Gradientenofen weiteren Temperaturbelastungen ausgesetzt (30 min 40 °C, 50 °C, 60 °C und 70 °C). Zuvor werden die Testsubstanzen (Schwefelsäure 1%ig, 10%ig, 36%ig; schweflige Säure 6 %ig; Salzsäure 10 %ig; Natronlauge 5 %ig) definiert mit einer Dosierpipette aufgebracht. Im Anschluß an die Einwirkung der Substanzen werden diese unter fließendem Wasser entfernt und die Beschädigungen nach 24 h entsprechend einer vorgegebenen Skala visuell beurteilt:

Benotung Aussehen

0 kein Defekt

1 leichte Markierung

- 2       Markierung/Vermattung/keine Erweichung
- 3       Markierung/Vermattung/Farbtönveränderung/Erweichung
- 4       Risse/beginnende Durchätzung
- 5       Klarlack entfernt

5       Beschichtungsmittel mit den entsprechenden o.g. viskoelastischen Eigenschaften sind bevorzugt mittels UV- oder Elektronen-Strahlung, insbesondere mittels UV-Strahlung, härtbare Beschichtungsmittel. Daneben sind aber auch beispielsweise Beschichtungsmittel auf Basis von Ormoceren u.a. geeignet.

10      Diese strahlenhärtbaren Beschichtungsmittel enthalten üblicherweise mindestens ein, bevorzugt mehrere strahlenhärtbare Bindemittel, insbesondere auf Basis ethylenisch ungesättigter Prepolymerer und/oder ethylenisch ungesättigter Oligomerer, ggf. einen oder mehrere Reaktivverdünner, ggf. einen oder mehrere Photoinitiatoren sowie ggf. übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

15      Bevorzugt werden strahlenhärtbare Beschichtungsmittel eingesetzt, deren Viskosität bei 23 °C kleiner als 100 s Auslaufzeit im DIN 4 Becher, besonders bevorzugt kleiner 80 s Auslaufzeit im DIN 4 Becher beträgt.

20      Als Bindemittel kommen in diesen strahlenhärtbaren Beschichtungsmitteln beispielsweise (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate zum Einsatz. Bevorzugt werden Bindemittel eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind. Die Verwendung von Epoxyacrylaten führt zwar zu harten, kratzbeständigen Beschichtungen, die aber im allgemeinen eine Verbesserungsbedürftige Witterungsbeständigkeit zeigen. Bevorzugt werden daher Urethan(meth)acrylate und/oder Polycster(meth)acrylate, besonders bevorzugt aliphatische Urethanacrylate, eingesetzt.

25      Als Bindemittel sind in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln auch wässrige Dispersionen der genannten strahlenhärtbaren Bindemittel geeignet. Bevorzugt werden außerdem im wesentlichen silikonfreie, besonders bevorzugt silikonfreie Bindemittel eingesetzt, da die resultierenden Beschichtungsmittel eine

30

gegenüber silikonhaltigen Beschichtungsmitteln verbesserte Überlackierbarkeit aufweisen.

5 Die als Bindemittel eingesetzten Polymere bzw. Oligomere weisen üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 50.000, bevorzugt von 1.000 bis 5.000, auf.

10 Bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel Polymere und/oder Oligomere eingesetzt, die pro Molekül mindestens 2, besonders bevorzugt 3 bis 6 Doppelbindungen aufweisen. Bevorzugt weisen die verwendeten Bindemittel außerdem ein Doppelbindungsäquivalentgewicht von 400 bis 2.000, besonders bevorzugt von 500 bis 900, auf. Außerdem weisen die Bindemittel bei 23 °C bevorzugt eine Viskosität von 250 bis 11.000 mPa.s auf.

15 Polyester(meth)acrylate sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Sie sind durch verschiedene Methoden herstellbar. Beispielsweise kann Acrylsäure und/oder Methacrylsäure direkt als Säurekomponente beim Aufbau der Polyester eingesetzt werden. Daneben besteht die Möglichkeit, Hydroxyalkylester der (Meth)Acrylsäure als Alkoholkomponente direkt beim Aufbau der Polyester einzusetzen. Bevorzugt werden die Polyester(meth)acrylate aber durch Acrylierung von Polyester hergestellt. Beispielsweise können zunächst hydroxylgruppenhaltige Polyester aufgebaut werden, die dann mit Acryl- oder Methacrylsäure umgesetzt werden. Es können auch zunächst carboxylgruppenhaltige Polyester aufgebaut werden, die dann mit einem Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure 25 umgesetzt werden. Nicht umgesetzte (Meth)Acrylsäure kann durch Auswaschen, Destillieren oder bevorzugt durch Umsetzen mit einer äquivalenten Menge einer Mono- oder Diepoxidverbindung unter Verwendung geeigneter Katalysatoren, wie z.B. Triphenylphosphin, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Bezuglich weiterer Einzelheiten zur Herstellung der Polyesteracrylate sei insbesondere auf die 30 DE-OS 33 16 593 und die DE-OS 38 36 370 sowie auch auf die EP-A-54 105, die DE-AS 20 03 579 und die EP-B-2866 verwiesen.

Polyether(meth)acrylate sind dem Fachmann ebenfalls prinzipiell bekannt. Sie sind durch verschiedene Methoden herstellbar. Beispielsweise können hydroxyl-

gruppenhaltige Polyether, die mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure verestert werden, durch Umsetzung von zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen mit verschiedenen Mengen an Ethylenoxid und/oder Propylenoxid nach gut bekannten Methoden (vgl. z.B. Houben-Weyl, Band XIV, 2, Makromolekulare Stoffe II, 5 (1963)) erhalten werden. Einsetzbar sind auch Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofuran oder Butylenoxids.

Eine Flexibilisierung der Polyether(meth)acrylate und der Polyester(meth)acrylate ist beispielsweise dadurch möglich, daß entsprechende OH-funktionelle 10 Praepolymeren bzw. Oligomeren (Polyether- oder Polyester-Basis) mit längerkettenigen, aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere aliphatischen Dicarbonsäuren mit mindestens 6 C-Atomen, wie beispielsweise Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und/oder Dimerfettsäuren, umgesetzt werden. Diese 15 Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Praepolymeren durchgeführt werden.

Ferner sind auch Epoxy(meth)acrylate dem Fachmann wohl bekannt und brauchen daher nicht näher erläutert zu werden. Sie werden üblicherweise hergestellt durch durch Anlagerung von Acrylsäure an Epoxidharze, beispielsweise an Epoxidharze 20 auf Basis Bisphenol A oder andere handelsübliche Epoxidharze.

Eine Flexibilisierung der Epoxy(meth)acrylate ist beispielsweise analog dadurch möglich, daß entsprechende epoxy-funktionelle Praepolymeren bzw. Oligomeren mit längerkettenigen, aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere aliphatischen 25 Dicarbonsäuren mit mindestens 6 C-Atomen, wie beispielsweise Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und/oder Dimerfettsäuren umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Praepolymeren durchgeführt werden.

30 Urethan(meth)acrylate sind dem Fachmann ebenfalls wohl bekannt und brauchen daher nicht näher erläutert zu werden. Sie können erhalten werden durch Umsetzung eines Di- oder Polyisocyanates mit einem Kettenverlängerungsmittel aus der Gruppe der Diole/Polyole und/oder Diamine/Polyamine und/oder Dithiole/Polythiole und/oder Alkanolamine und anschließende Umsetzung der

restlichen freien Isocyanatgruppen mit mindestens einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat oder Hydroxyalkylester anderer ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren.

5 Die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Di- bzw. Polyisocyanat und Hydroxyalkylester werden dabei bevorzugt so gewählt, daß

- 1.) das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels (Hydroxyl-, Amino- bzw. Mercaptylgruppen) 10 zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1, liegt und
- 2.) die OH-Gruppen der Hydroxialkylester der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren in stöchiometrischer Menge in bezug auf die noch freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren aus Isocyanat und Kettenverlängerungsmittel vorliegen. 15

Außerdem ist es möglich, die Polyurethanacrylate herzustellen, indem zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen eines Di- oder Polyisocyanates mit mindestens einem Hydroxyalkylester umgesetzt wird und die restlichen Isocyanatgruppen anschließend mit einem Kettenverlängerungsmittel umgesetzt werden. Auch in diesem Fall werden die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Isocyanat und Hydroxyalkylester so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1 liegt und das Äquivalentverhältnis der restlichen NCO-Gruppen zu den OH-Gruppen des Hydroxyalkylesters 1 : 1 beträgt. Selbstverständlich sind auch sämtliche Zwischenformen dieser beiden Verfahren möglich. Beispielsweise kann ein Teil der Isocyanatgruppen eines Diisocyanates zunächst mit einem Diol umgesetzt werden, anschließend kann ein weiterer Teil der Isocyanatgruppen mit dem Hydroxyalkylester und im Anschluß hieran können die restlichen 25 Isocyanatgruppen mit einem Diamin umgesetzt werden. 30

Diese verschiedenen Herstellverfahren der Polyurethanacrylate sind bekannt (vgl. z.B. EP-A-204 161) und bedürfen daher keiner genaueren Beschreibung.

Eine Flexibilisierung der Urethan(meth)acrylate ist beispielsweise dadurch möglich, daß entsprechende isocyanat-funktionelle Praepolymeren bzw. Oligomere mit längerkettigen, aliphatischen Diolen und/oder Diaminen, insbesondere aliphatischen Diolen und/oder Diaminen mit mindestens 6 C-Atomen umgesetzt werden. Diese

5      Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Praepolymeren durchgeführt werden.

Als Beispiele für geeignete Bindemittel seien auch die folgenden, im Handel erhältlichen Produkte genannt:

10

Urethanacrylat Crodamer UVU 300 der Firma Croda Resins Ltd., Kent, GB; aliphatisches Urethantriacylat Genomer 4302 der Firma Rahn Chemie, CH; aliphatisches Urethandiacrylat Ebecryl 284 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien; aliphatisches Urethantriacylat Ebecryl 294 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien;

15      aliphatisches Urethantriacylat Roskydal LS 2989 der Firma Bayer AG, Deutschland  
aliphatisches Urethandiacrylat V94-504 der Firma Bayer AG, Deutschland  
aliphatisches hexafunktionelles Urethanacrylat Viaktin VTE 6160 der Firma Vianova, Österreich

20      aliphatisches Urethandiacrylat Laromer 8861 der Firma BASF AG sowie davon abgewandelte Versuchsprodukte

Das Bindemittel wird in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln bevorzugt in einer Menge von 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 20 bis 70 Gew.-%,

25      jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels im Falle von Klarlacken bzw. auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne Pigmente und Füllstoffe im Falle pigmentierter Systeme, eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können ggf. noch einen oder mehrere Reaktivverdünnner enthalten. Die Reaktivverdünnner können dabei ethylenisch ungesättigte Verbindungen sein. Die Reaktivverdünnner können mono-, di- oder polyungesättigt sein. Sie dienen üblicherweise zur Beeinflussung der Viskosität und der lacktechnischen Eigenschaften, wie beispielsweise der Vernetzungsdichte.

Der bzw. die Reaktivverdünner werden in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln bevorzugt in einer Menge von 0 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels im Falle von Klarlacken bzw. auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne Pigmente und Füllstoffe im Falle pigmentierter Systeme, eingesetzt.

Als Reaktivverdünner werden beispielsweise (Meth)Acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Ester bzw. Halbester, Vinylacetat, Vinylether, Vinylharnstoffe u.ä. eingesetzt. Als Beispiele seien Alkylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butandioldi(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerin-tri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, Phenoxyethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Butoxyethylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Dimethylacrylamid und Dicyclopentylacrylat, die in der EP-A-250 631 beschriebenen, langkettigen linearen Diacrylate mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4000, bevorzugt von 600 bis 2500. Beispielsweise können die beiden Acrylatgruppen durch eine Polyoxibutenstruktur getrennt sein. Einsetzbar sind außerdem 1,12-Dodecyl-diacrylat und das Umsetzungsprodukt von 2 Molen Acrylsäure mit einem Mol eines Dimerfettalkohols, der im allgemeinen 36 C-Atome aufweist. Geeignet sind auch Gemische der genannten Monomeren.

Bevorzugt werden als Reaktivverdünner Mono- und/oder Diacrylate, wie z.B. Isobornylacrylat, Hexandioldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Laromer® 8887 der Firma BASF AG und Actilane® 423 der Firma Akros Chemicals Ltd., GB, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Isobornylacrylat, Hexandioldiacrylat und Tripropylenglykoldiacrylat eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten gegebenenfalls, bevorzugt in Anteilen von 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt in mittels UV Strahlen gehärteten Zubereitungen 2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels

ohne Pigmente und Füllstoffe, übliche, in strahlenhärtbaren Beschichtungsmitteln eingesetzte Photoinitiatoren, beispielsweise Benzophenone, Benzoine oder Benzoinether, bevorzugt Benzophenon in UV-Zubereitungen. Es können auch beispielsweise die im Handel unter den Namen Irgacure® 184, Irgacure® 1800 5 und Irgacure® 500 der Firma Ciba Geigy, Grenocure® MBF der Firma Rahn und Lucirin® TPO der Firma BASF AG erhältlichen Produkte eingesetzt werden.

Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel gegebenenfalls noch übliche Hilfsmittel und/oder Additive, beispielsweise Lichtschutzmittel (z.B. 10 HALS-Verbindungen, Benztriazole, Oxalanilid u.ä.), Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Mattierungsmittel, Entschäumer, Verlaufsmittel und filmbildende Hilfsmittel, z.B. Cellulose-Derivate, oder andere, in Decklacken üblicherweise eingesetzten Additive. Diese üblichen Hilfsmittel und/oder Additive werden üblicherweise in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 9 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne Pigmente und ohne Füllstoffe, eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel kommen insbesondere als Klarlacke zum Einsatz, so daß sie üblicherweise keine oder nur transparente Füllstoffe und 20 keine deckenden Pigmente enthalten. Es ist aber auch der Einsatz in Form von pigmentierten Beschichtungsmitteln möglich. In diesem Fall enthalten die Beschichtungsmittel 2 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, eines oder mehrerer Pigmente. Ferner können die Beschichtungsmittel in diesem Fall noch 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das 25 Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, eines oder mehrerer Füllstoffe enthalten.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können auf Glas und die unterschiedlichsten Metallsubstrate, wie z.B. Aluminium, Stahl, verschiedene Eisenlegierungen u.ä., aufgebracht werden. Bevorzugt werden sie als Klar- oder 30 Decklack im Bereich der Automobillackierung (Automobilserien- und Automobilreparaturlackierung) eingesetzt. Selbstverständlich können die Beschichtungsmittel neben der Applikation auf den unterschiedlichsten Metallen auch auf andere Substrate, wie beispielsweise Holz, Papier, Kunststoffe, mineralische Untergründe o.ä. appliziert werden. Sie sind ferner auch im Bereich

der Beschichtung von Verpackungsbehältern sowie im Bereich der Beschichtung von Folien für die Möbelindustrie u.ä. einsetzbar.

5 Zur Herstellung von Beschichtungen auf Metallsubstraten werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel bevorzugt auf grundierte oder mit einem Basislack beschichtete Metallbleche bzw. Metallbänder appliziert. Als Grundierungen können die üblicherweise eingesetzten Grundierungen verwendet werden. Als Basislack kommen sowohl konventionelle als auch wäßrige Basislacke zum Einsatz. Ferner ist es auch möglich, die erfindungsgemäßen  
10 Beschichtungsmittel auf Metallsubstrate zu applizieren, die zunächst mit einer Elektrotauchlackierung und anschließend mit einer Funktionsschicht und naß-in-naß mit einem Basislack beschichtet wurden. Bei den genannten Verfahren ist es allerdings im allgemeinen erforderlich, daß der Basislack und der Füller bzw. die Funktionsschicht vor Applikation des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels  
15 eingebrannt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, bei dem

20 (1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche angebracht wird,  
  
(2) die Basislackschicht getrocknet oder vernetzt wird,  
  
(3) auf der so erhaltenen Basislackschicht ein transparenter Decklack  
25 aufgebracht wird und anschließend  
  
(4) die Decklackschicht gehärtet wird,

dadurch gekennzeichnet, daß als Decklack ein erfindungsgemäßes  
30 Beschichtungsmittel eingesetzt wird.

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel dabei als Decklack zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung im Bereich der Kraftfahr-

zeug-Serien- und/oder Kraftfahrzeug-Reparaturlackierung von Automobilkarossen und deren Teilen sowie Lkw-Aufbauten u.ä.

Die Härtung der Lackfilme erfolgt mittels Strahlung, bevorzugt mittels UV-Strahlung. Die Anlagen und Bedingungen für diese Härtungsmethoden sind aus der Literatur bekannt (vgl. z.B. R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984) und bedürfen keiner weiteren Beschreibung.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Dabei bedeuten alle Teile Gewichtsteile, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

Beispiele 1 bis 4

Aus den in Tabelle 1 angegebenen Komponenten werden unter intensivem Rühren mittels eines Dissolvers oder eines Rührers die Beschichtungsmittel 1 bis 4 hergestellt. Von diesen Klarlacken 1 bis 4 wurde jeweils ein freier, über Polypropylen applizierter Film mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  hergestellt und mittels DMTA untersucht. Die Aushärtung des Film erfolgt dabei mit 2 Hg-UV-Lampen. Die eingestrahlte Dosis beträgt ca.  $1800 \text{ mJ/cm}^2$ . Von den homogenen, ausgehärteten freien Filmen wurden mittels DMTA-Messungen die viskoelastischen Kenngrößen ermittelt. Das so ermittelte Speichermodul  $E'$  im gummielastischen Bereich und der Verlustfaktor  $\tan\delta$  bei  $20^\circ\text{C}$  sind jeweils in Tabelle 2 angegeben.

Ferner wurde von diesen Beschichtungsmitteln der Beispiele 1 bis 4 die Kratzfestigkeit der ausgehärteten Beschichtung mit Hilfe des BASF Bürstentests über Messung des Glanzabfalls bestimmt. Hierzu wurde das jeweilige Beschichtungsmittel auf ein Metallblech, das zuvor mit einer handelsüblichen Elektrotauchlackierung der Firma BASF Lacke + Farben AG, Münster (Schichtdicke 18 - 22  $\mu\text{m}$ ), mit dem handelsüblichen Füller Ecoprime 130 der Firma BASF Lacke + Farben AG, Münster (eingebrannt 30 min 130  $^\circ\text{C}$ ; Trockenfilmschichtdicke 35 - 40  $\mu\text{m}$ ) und mit einem handelsüblichen wäßrigen

Basislack der Firma BASF Lacke + Farben AG, Münster (eingebrannt 30 min 130 °C; Trockenfilmschichtdicke 20 - 25 µm) beschichtet wurde, mit einer Trockenfilmschichtdicke von 40 - 45 µm appliziert und mittels UV-Strahlung gehärtet (eingestrahlte Energie 1800 mJ/cm<sup>2</sup>).

5

Von diesem Gesamtaufbau wurde mittels des BASF Bürstentests die Kratzfestigkeit bestimmt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 2 angegeben. Ferner sind in Tabelle 2 auch die Polierbarkeit, die Säure/Base-Beständigkeit, die Lagerstabilität und die Überlackierbarkeit mit sich selbst angegeben.

10

#### Vergleichsbeispiel 1

##### 1. Herstellung eines Acrylatharzes

In einem Labor-Reaktor mit einem Nutzvolumen von 4l ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomermischung resp. Initiatorlösung, Stickstoff-Einleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler werden 758 g einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158°C - 172°C eingewogen. Das Lösemittel wird auf 140°C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140°C werden eine Monomermischung aus 1108 g Ethylhexylacrylat, 55 g Styrol, 404 g 4-Hydroxybutylacrylat und 16 g Acrylsäure innerhalb von 4 Stunden, und eine Initiatorlösung von 63 g t-Butylperethylhexanoat in 95 g des beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatorlösung wird gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Initiatordosierung wird die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden auf 140°C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende Polymerlösung hat einen Feststoffgehalt von 62% (bestimmt in einem Umluftofen 1 h bei 130°C), eine Säurezahl von 9 und eine Viskosität von 21 dPas (gemessen an einer 60%igen Anlösung der Polymerlösung in dem beschriebenen aromatischen Lösemittel, unter Verwendung eines ICI-Platte-Kegel Viskosimeters bei 23°C).

##### 2. Herstellung eines blockierten Isocyanates 1

In die obenbeschriebene Apparatur, ausgestattet mit einem Dosiergefäß und einem Rückflußkühler werden 504,0 g eines handelsüblichen Isocyanurat-trimeren des Hexamethylendiisocyanats und 257,2 g des obenbeschriebenen aromatischen Lösemittels eingewogen. Die Lösung wird auf 50°C erwärmt. Dann wird aus dem  
5 Dosiergefäß eine Mischung aus 348,0 g Diethylmalonat, 104,0 g Acetessigsäureethylester und 2,5 g einer 50 %-igen Lösung von Natrium-p-dodecylphenolat in Xylol in einem Zeitraum von 2 Stunden so in die Lösung dosiert, daß die Temperatur 70°C nicht überschreitet. Es wird dann langsam auf 90°C erhitzt und diese Temperatur für 6 Stunden gehalten. Dann werden weitere 2,5 g Natrium-p-  
10 dodecylphenolatlösung zugegeben und es wird so lange bei 90°C gehalten, bis der Gehalt an NCO-Gruppen im Reaktionsgemisch 0,48 % erreicht hat. Dann werden 35,1 g n-Butanol zugegeben. Die erhaltene Lösung hat einen nichtflüchtigen Anteil von 59,6 % (gemessen in einem Umluftofen 60 min. bei 130°C) und eine Viskosität von 590 mPaüs, gemessen in einem ICI-Platte-Kegel-Viskosimeter bei 23°C.

3. Herstellung eines blockierten Isocyanates 2

Die Herstellung des blockierten Isocyanates 2 erfolgt analog zur Herstellung des blockierten Isocyanates 1 mit dem einzigen Unterschied, daß anstelle von 504,0 g des Hexamethylendiisocyanat-Trimeren nun 666,1 g eines handelsüblichen Isocyanuratrimeren des Isophorondiisocyanats eingesetzt werden.

4. Herstellung eines transparenten Decklackes

Der transparente Decklack wird hergestellt, indem man Acrylatharz, Isocyanat 1, Isocyanat 2 und Aminoplastharz in der nachfolgend genannten Reihenfolge einwiegt und durch Rühren mit einem Laborturbinenrührer gut mischt, dann die erste Menge Xylol zugibt und ebenfalls gut einröhrt. Der UV-Absorber und der Radikalfänger werden mit (der zweiten Menge) Xylol separat vorgemischt bis sie vollständig gelöst sind und dann dem ersten Teil der Formulierung zugefügt und ebenfalls gut eingerührt. Dann werden n-Butanol und das Verlaufsmittel zugegeben und gut eingemischt. Der erhaltene Lack wird gegebenenfalls für die Applikation mit Xylol auf eine Viskosität von 23 sec, gemessen im DIN-4 Becher bei 20°C, eingestellt.

20

38,5 Teile Acrylatharz

28,6 Teile Setamine US-138, handelsübliches Melaminharz

3,6 Teile Isocyanat 1

4,0 Teile Isocyanat 2

25 9,8 Teile Xylol

1,7 Teile UV-Absorber auf Basis Benztriazol

1,5 Teile eines handelsüblichen Lichtschutzmittels auf Basis eines sterisch gehinderten Amins

5,3 Teile Xylol

30 5,0 Teile Butanol

2,0 Teile Verlaufsmittel (5-%ige Lösung eines mit Polyether substituierten Polydimethylsiloxans in Xylol)

Analog zu Beispiel 1 wurde von diesem Beschichtungsmittel V1 ein homogener freier, über Polypropylen applizierter Film mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  hergestellt und mittels DMTA untersucht (Aushärtebedingungen 20 min/140°C).

5 Die so ermittelten Werte des Speichermoduls  $E'$  im gummielastischen Bereich und des Verlustfaktors  $\tan\delta$  bei 20 °C sind in Tabelle 2 dargestellt.

In Tabelle 2 sind außerdem auch die Lagerstabilität des Beschichtungsmittels sowie die Ergebnisse der Prüfung der ausgehärteten Beschichtung bezüglich der  
10 Polierbarkeit, Feuchteresistenz, Säure/Base-Beständigkeit und Überlackierbarkeit angegeben.

Ferner wurde von diesem Beschichtungsmittel V1 die Kratzfestigkeit der ausgehärteten Beschichtung analog zu Beispiel 1 mit Hilfe des BASF Bürstentests  
15 über Messung des Glanzabfall bestimmt. Hierzu wurde das Beschichtungsmittel V1 auf das in Beispiel 1 beschriebene, mit einer Elektrotauchlackierung, Füller und einem Basislack versehene Metallblech mit einer Trockenfilmschichtdicke von 40 - 45  $\mu\text{m}$  appliziert und zusammen mit dem Basislack thermisch gehärtet (20 min · 140°C). Von diesem Gesamtaufbau wurde dann mittels des BASF Bürstentests die  
20 Kratzfestigkeit bestimmt. Die ermittelten  $\Delta$ Glanz-Werte sind ebenfalls in Tabelle 2 dargestellt.

Vergleichsbeispiel 2

Es wird analog Beispiel 1 der EP-A-540 884 ein Beschichtungsmittel V2 aus folgenden Komponenten unter intensivem Rühren mittels eines Dissolvers oder  
5 eines Rührers hergestellt:

44,5 Teile	Novacure 3200 (aliphatisches Epoxyacrylat von Interorganica)
32,2 Teile	Ebecryl 264 (aliphatisches Urethanacrylat von UCB)
3,0 Teile	Irgacure 184 (Photoinitiator von CIBA GEIGY)
10 10,0 Teile	Dirpopylenglykoldiacrylat
10,0 Teile	Trimethylolpropantriacrylat
0,3 Teile	Ebecryl 350 (Siliconacrylat von UCB)

Analog zu Beispiel 1 wurde von diesem Beschichtungsmittel V2 ein freier, über  
15 Polypropylen applizierter Film mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  hergestellt, mittels UV-Strahlung gehärtet (eingestrahlte Energie  $1800 \text{ mJ/cm}^2$ ) und mittels DMTA untersucht. Die so ermittelten Werte des Speichermoduls  $E'$  im gummielastischen Bereich und des Verlustfaktors  $\tan\delta$  bei  $20^\circ\text{C}$  sind in Tabelle 2 dargestellt.

20 In Tabelle 2 ist außerdem das Ergebnis der Prüfung der ausgehärteten Beschichtung bezüglich der Überlackierbarkeit angegeben.

Ferner wurde von diesem Beschichtungsmittel V2 die Kratzfestigkeit der  
25 ausgehärteten Beschichtung analog zu Beispiel 1 mit Hilfe des BASF Bürstentests über Messung des Glanzabfall bestimmt. Hierzu wurde das Beschichtungsmittel V2 auf das in Beispiel 1 beschriebene, mit einer Elektrotauchlackierung, Füller und einem Basislack versehene Metallblech mit einer Trockenfilmschichtdicke von  $40 - 45 \mu\text{m}$  appliziert und mittels UV-Strahlung gehärtet (eingestrahlte Energie  $1800 \text{ mJ/cm}^2$ ). Von diesem Gesamtaufbau wurde dann mittels des BASF Bürstentests  
30 die Kratzfestigkeit bestimmt. Die ermittelten  $\Delta$ Glanz-Werte sind ebenfalls in Tabelle 2 dargestellt.

Vergleichsbeispiel 3

1. Herstellung eines Acrylatharzes

In einem Labor-Reaktor mit einem Nutzvolumen von 4l ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomermisschung resp. Initiatorlösung,

5 Stickstoff-Einleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler werden 879 g einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158°C - 172°C eingewogen. Das Lösemittel wird auf 140°C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140°C werden eine Initiatormisschung 1 aus 87 g des obenbeschriebenen aromatischen Lösemittelgemisches und 87 g t-Butylperoctoat innerhalb von 4,75

10 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. 15 Minuten nach Beginn der Zugabe der Initiatormisschung wird eine Monomermisschung aus 819 g -Butylmethacrylat, 145 g Methylmethacrylat und 484 g Hydroxipropylmethacrylat innerhalb von 4 Stunden zudosiert. Nach Beendigung der Initiatordosierung wird die Reaktionsmisschung zwei weitere Stunden auf 140°C gehalten und danach abgekühlt.

15 Die resultierende Polymerlösung hat einen Feststoffgehalt von 60% (bestimmt in einem Umluftofen 1 h bei 130°C) und eine OH-Zahl von 130 (Bezogen auf Feststoffgehalt).

2. Herstellung eines Isocyanat

23 g eines handelsüblichen 90%igen Isocyanurattrimeren des Hexamethylendiisocyanats und 64 g eines handelsüblichen 70%igen 5 Isocyanurattrimeren des Isophorondiisocyanats werden mit 6,5 g Butylacetat und 6,5 g des obenbeschriebenen aromatischen Lösemittelgemisches gut vermischt.

3. Herstellung eines transparenten Decklackes

10 Der transparente Decklack wird hergestellt, indem man das Acrylatharz einwiegt und durch Rühren mit einem Laborturbinenrührer gut mischt, dann die Lösemittel außer Xylool und das Verlaufsmittel zugibt und ebenfalls gut einführt. Der UV-Absorber und der Radikalfänger werden mit Xylool separat vorgemischt bis sie vollständig gelöst sind und dann dem ersten Teil der Formulierung zugefügt und 15 ebenfalls gut eingerührt. Das Isocyanat wird erst kurz vor der Applikation zugegeben. Der erhaltene Lack wird gegebenenfalls für die Applikation mit Xylool auf eine Viskosität von 23 sec, gemessen im DIN-4 Becher bei 20°C, eingestellt.

78,0 Teile Acrylatharz

20 35,0 Teile Isocyanat

8,0 Teile Butylglykolacetat

5,5 Teile Butylacetat

1,5 Teile UV-Absorber auf Basis Benztriazol

1,0 Teile eines handelsüblichen Lichtschutzmittels auf Basis eines sterisch 25 gehinderten Amins

3,0 Teile Xylool

3,0 Teile Verlaufsmittel (5-%ige Lösung eines mit Polyether substituierten Polydimethylsiloxans in Xylool)

30

Analog zu Beispiel 1 wurde von diesem Beschichtungsmittel V3 ein freier, über Polypropylen applizierter Film mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  hergestellt und mittels DMTA untersucht (Aushärtebedingungen 20 min/140 °C).

Die so ermittelten Werte des Speichermoduls E' im gummielastischen Bereich und des Verlustfaktors tanδ bei 20 °C sind in Tabelle 2 dargestellt.

In Tabelle 2 sind außerdem auch die Lagerstabilität des Beschichtungsmittels V3 sowie die Ergebnisse der Prüfung der ausgehärteten Beschichtung bezüglich der Polierbarkeit, Feuchteresistenz und Chemikalienbeständigkeit angegeben.

Ferner wurde von diesem Beschichtungsmittel V3 die Kratzfestigkeit der ausgehärteten Beschichtung analog zu Beispiel 1 mit Hilfe des BASF Bürstentests über Messung des Glanzabfall bestimmt. Hierzu wurde das Beschichtungsmittel V3 auf das in Beispiel 1 beschriebene, mit einer Elektrotauchlackierung, Füller und einem Basislack versehene Metallblech mit einer Trockenfilmschichtdicke von 40 - 45 µm appliziert und zusammen mit dem Basislack thermisch gehärtet (20 min 140°C). Von diesem Gesamtaufbau wurde dann mittels des BASF Bürstentests die Kratzfestigkeit bestimmt. Die ermittelten ΔGlanz-Werte sind ebenfalls in Tabelle 2 dargestellt.

#### Zusammenfassung der Prüfergebnisse:

Die hohe Kratzfestigkeit des auf Kratzfestigkeit optimierten konventionellen Klarlackes (Vergleichsbeispiel 1) wird mit einem frühen Anstieg des tanδ-Wertes erreicht. Dieses ist jedoch mit anderen Nachteilen, wie z.B. einer geringeren Lagerstabilität, schlechten Polierbarkeit und schlechten Chemikalienbeständigkeit, verbunden.

Das Beschichtungsmittel des Vergleichsbeispiels V2 zeichnet sich durch einen hohen tanδ-Wert bei 20 °C und durch eine gute Kratzfestigkeit, aber gleichzeitig durch eine schlechte Überlackierbarkeit aus.

Der sehr kratzempfindliche Zweikomponenten-Klarlack (Vergleichsbeispiel 3), der sich aber gleichzeitig durch eine gute Säurebeständigkeit auszeichnet, weist demgegenüber einen späten Anstieg des tanδ-Wertes und einen niedrigen Wert des Speichermoduls E' im gummielastischen Bereich auf.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel zeichnet sich im Vergleich zu dem auf Kratzfestigkeit optimierten konventionellen Klarlack des Vergleichsbeispiels 1 durch einen höheren Speichermodul  $E'$  im gummielastischen Bereich von mindestens  $10^{7,6}$  Pa sowie einen späteren Anstieg des Verlustfaktors  $\tan\delta$  und 5 einem entsprechend niedrigen  $\tan\delta$ -Wert bei 20 °C aus. So ist die Bereitstellung eines Beschichtungsmittels möglich, das zu Beschichtungen mit einer hervorragenden Kratzfestigkeit (z.B. geringe oder keinerlei Verkratzung im BASF-Bürstentest,  $\Delta$  Glanz kleiner gleich 8, verbesserte Kratzfestigkeit im AMTEC Bürstentest) bei einer gleichzeitig guten Polierbarkeit sowie guten Chemikalien- 10 und Feuchteresistenz führt. Darüber hinaus zeichnen sich die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel durch eine im Vergleich zu dem auf Kratzfestigkeit optimierten konventionellen Klarlackes des Vergleichsbeispiels 1 verbesserte Lagerstabilität aus.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Beschichtungsmittel der Beispiele 1 bis 4

Beispiel	1	2	3	4
Viaktin 1)	76,0	-	-	-
Larom. 8777 2)	-	41,6	-	-
Larom.PO84F 3)	-	10,0	-	-
Ebec. 5129 4)	-	10,0	-	-
Urethan 5)	-	-	-	76,0
V94/504-2 6)	-	-	50,0	-
HDDA 7)	20,0	31,9	45,0	20,0
Irg. 184 8)	4,0	-	-	4,0
Irg. 500 9)	-	4,0	-	-
Gen.MBF 10)	-	-	4,0	-
Add. 11)	-	2,0	-	-
Byk 333 12)	-	0,5	-	-
Byk 306 13)	-	-	1,0	-
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0

Erläuterungen zu Tabelle 1:

5

1): Viaktin VTE 6160, handelsübliches aliphatisches, hexafunktionelles Urethanacrylat der Firma Vianova

2): Laromer® 8777, handelsübliches difunktionelles Epoxyacrylat der Firma BASF AG

10 3): Laomer® PO84F, handelsübliches aminmodifiziertes, Polyetheracrylat der Firma BASF AG

4): Ebecryl® 5129, handelsübliches aliphatisches, hexafunktionelles Urethanacrylat der Firma UCB

5): aliphatisches Urethandiacrylat der Firma BASF AG auf Basis Laromer® 8861,  
15 aber gelöst in Hexandioldiacrylat anstelle von Dipropylenglycoldiacrylat

6): V94/504-2, aliphatisches, difunktionelles Urethanacrylat der Firma Bayer AG

7): Hexandioldiacrylat

8): Irgacure® 184 der Firma Ciba Geigy, handelsüblicher Photoinitiator

9): Irgacure® 500 der Firma Ciba Geigy, handelsüblicher Photoinitiator

- 10): Genocure® MBF der Firma Rahn, handelsüblicher Photoinitiator
- 11): 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
- 12): Byk 333, handelsübliches Slip-Additiv auf Siloxan-Basis
- 13): Byk 306, handelsübliches Slip-Additiv auf Siloxan-Basis

Tabelle 2: Prüfergebnisse der Beschichtungen der Beispiele 1 bis 4 und der Vergleichsbeispiele V1 bis V3

Beisp.	log (E' in Pa)	E' tanδ (20 °C)	ΔGlanz	Polierbarkeit	Feucht.- resist.	Chemik.- best.	Lagerst.	Überl.
1	8,37	0,05	0	0	0	O-Δ	0	Δ
2	8,34	0,05	3	0	0	O-Δ	0	Δ
3	8,25	0,06	6	0	0	O-Δ	0	Δ
4	7,7	0,07	8	0	0	O-Δ	0	Δ
V1	7,0	0,39	6	Δ	Δ	0-Δ	0	Δ
V2	7,69	0,11	4,5	-	-	-	X	
V3	7,1	0,04	48	0	0	0	0	0

Notenskala:

- O: sehr gut
- O-Δ: gut
- Δ: befriedigend
- X: mangelhaft

**Erläuterungen zu Tabelle 2:**

**ΔGlanz:** Differenz zwischen dem Glanzwert vor und direkt nach Belastung mit dem BASF-Bürstentest

5

**Polierbarkeit:** visuelle Beurteilung der Lackoberfläche nach Polieren mit Polierpaste bezüglich des Auftretens von Schleifspuren

10      **Feuchteresistenz:** gemessen mit Hilfe des Konstantklimatests durch Lagerung über 10 Tage bei 40 °C und 100 % relativer Luftfeuchte

**Chemikalienresistenz:** gemessen mit Hilfe des obenbeschriebenen BART Tests

15      **Lagerstabilität:** Prüfung der Viskosität des Beschichtungsmittels als Auslaufviskosität im DIN 4 Becher bei 23 °C nach der Lagerung 8 Wochen bei 50 °C; gute Lagerstabilität bedeutet keinen nennenswerten Anstieg der Viskosität nach Lagerung

20      **Überlackierbarkeit:** visuelle Beurteilung und Beurteilung mit Hilfe der Gitterschnittpreuung der Überlackierbarkeit mit sich selbst

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Beschichtungsmittel eingesetzt wird, das nach Aushärtung ein Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens  $10^{7,6}$  Pa und einen Verlustfaktor  $\tan\delta$  bei 20 °C von maximal 0,10 aufweist, wobei das Speichermodul E' und der Verlustfaktor mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse an freien Filmen mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  gemessen worden sind.
2. Beschichtungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es im ausgehärteten Zustand ein Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens  $10^{7,6}$  Pa und einen Verlustfaktor  $\tan\delta$  bei 20 °C von maximal 0,10 aufweist, wobei das Speichermodul E' und der Verlustfaktor mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse an freien Filmen mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  gemessen worden sind.
3. Verfahren oder Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel im ausgehärteten Zustand ein Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens  $10^{8,0}$  Pa, bevorzugt von mindestens  $10^{8,3}$  Pa, und/oder einen Verlustfaktor  $\tan\delta$  bei 20 °C von maximal 0,06 aufweist.
4. Verfahren oder Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel im ausgehärteten Zustand eine solche Kratzfestigkeit aufweist, daß der Delta-Glanz-Wert nach dem BASF-Bürstentest des ausgehärteten, über einem Basislack applizierten Beschichtungsmittels maximal 8, bevorzugt maximal 4 und besonders bevorzugt 0 beträgt.
5. Verfahren oder Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel mittels UV- oder Elektronen-Strahlung härtbar ist.
6. Verfahren oder Beschichtungsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel bei 23 °C eine Viskosität von

weniger als 100 s, bevorzugt weniger als 80 s, Auslaufzeit im DIN 4 aufweist.

7. Verfahren oder Beschichtungsmittel nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel als Bindemittel ein oder mehrere Polyester(meth)acrylate und/oder Polyurethan(meth)acrylate enthält und/oder daß das eingesetzte Bindemittel im wesentlichen silikonfrei ist.  
5
8. Verfahren oder Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es als Reaktivverdünner ein oder mehrere Mono- und/oder Diacrylate enthält.  
10
9. Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, bei dem
  - (1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche angebracht wird,  
15
  - (2) die Basislackschicht getrocknet oder vernetzt wird,
  - (3) auf der so erhaltenen Basislackschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend  
20
  - (4) die Decklackschicht gehärtet wird,  
dadurch gekennzeichnet, daß als Decklack ein Beschichtungsmittel nach  
25 einem der Ansprüche 2 bis 8 eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen auf dem Kraftfahrzeugsektor eingesetzt wird.  
10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte 'lonal Application No  
PCT/EP 98/00860

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 B05D7/00 B0505/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	US 5 609 918 A (YAMAGUCHI DECEASED SACHIO ET AL) 11 March 1997 see the whole document	9,10
X	& JP 08 012 931 A (KANSAI PAINT CO. LTD.) 16 January 1996	9,10
X	& JP 07 331 165 A (KANSAI PAINT CO. LTD) 19 December 1995	9,10
X	EP 0 688 841 A (MAZDA MOTOR) 27 December 1995 see page 67, line 24 - line 30 see page 68, line 35 - line 40; examples	9,10
X	DE 43 10 414 A (BASF LACKE & FARBEN) 6 October 1994 see page 2, line 3 - line 37	9,10
	---	-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

10 July 1998

17/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 MV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Brothier, J-A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No

PCT/EP 98/00860

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 0 774 499 A (KANSAI PAINT CO LTD) 21 May 1997 see page 16, line 18 - line 50 ---	9,10
X	EP 0 727 468 A (KANSAI PAINT CO LTD) 21 August 1996 see page 14, line 51 - page 15, line 19 ---	9,10
X	US 5 565 243 A (MAUER GEORGE W ET AL) 15 October 1996 see column 1, line 24 - line 31 see column 9, line 49 - line 61 ---	9,10
X	DE 43 41 235 A (BASF LACKE & FARBEN) 8 June 1995 see column 1, line 6 - line 11 see page 8, line 7 - line 27 ---	9,10
X	US 4 029 842 A (YOSHIDA MASARU ET AL) 14 June 1977 see column 1, line 12 - column 2, line 5; examples -----	9

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/00860

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5609918	A	11-03-1997	JP	7331165 A	19-12-1995
			JP	8012931 A	16-01-1996
EP 0688841	A	27-12-1995	JP	8001089 A	09-01-1996
			JP	8020745 A	23-01-1996
DE 4310414	A	06-10-1994	AU	6536294 A	24-10-1994
			WO	9422969 A	13-10-1994
			EP	0692007 A	17-01-1996
			US	5716678 A	10-02-1998
			ZA	9401850 A	24-01-1995
EP 0774499	A	21-05-1997	JP	9143421 A	03-06-1997
			US	5719234 A	17-02-1998
EP 0727468	A	21-08-1996	JP	8225770 A	03-09-1996
			CA	2168390 A	21-08-1996
US 5565243	A	15-10-1996	NONE		
DE 4341235	A	08-06-1995	AT	162819 T	15-02-1998
			BR	9408231 A	26-08-1997
			DE	59405193 D	05-03-1998
			WO	9515347 A	08-06-1995
			EP	0731815 A	18-09-1996
			ES	2114734 T	01-06-1998
			JP	9505847 T	10-06-1997
US 4029842	A	14-06-1977	JP	924807 C	22-09-1978
			JP	51028876 A	11-03-1976
			JP	53004020 B	13-02-1978

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 98/00860

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEFVNSTANDES**  
IPK 6 B05D7/00 B05D5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
P, X	US 5 609 918 A (YAMAGUCHI DECEASED SACHIO ET AL) 11.März 1997 siehe das ganze Dokument	9,10
X	& JP 08 012 931 A (KANSAI PAINT CO. LTD.) 16.Januar 1996	9,10
X	& JP 07 331 165 A (KANSAI PAINT CO. LTD) 19.Dezember 1995	9,10
X	EP 0 688 841 A (MAZDA MOTOR) 27.Dezember 1995 siehe Seite 67, Zeile 24 - Zeile 30 siehe Seite 68, Zeile 35 - Zeile 40; Beispiele	9,10
X	DE 43 10 414 A (BASF LACKE & FARBEN) 6.Oktober 1994 siehe Seite 2, Zeile 3 - Zeile 37	9,10
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere Bedeutung anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

10.Juli 1998

17/07/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Brothier, J-A

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Inte onales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00860

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	EP 0 774 499 A (KANSAI PAINT CO LTD) 21.Mai 1997 siehe Seite 16, Zeile 18 - Zeile 50 ---	9,10
X	EP 0 727 468 A (KANSAI PAINT CO LTD) 21.August 1996 siehe Seite 14, Zeile 51 - Seite 15, Zeile 19 ---	9,10
X	US 5 565 243 A (MAUER GEORGE W ET AL) 15.Oktober 1996 siehe Spalte 1, Zeile 24 - Zeile 31 siehe Spalte 9, Zeile 49 - Zeile 61 ---	9,10
X	DE 43 41 235 A (BASF LACKE & FARBEN) 8.Juni 1995 siehe Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 11 siehe Seite 8, Zeile 7 - Zeile 27 ---	9,10
X	US 4 029 842 A (YOSHIDA MASARU ET AL) 14.Juni 1977 siehe Spalte 1, Zeile 12 - Spalte 2, Zeile 5; Beispiele -----	9

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00860

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5609918 A	11-03-1997	JP	7331165 A	19-12-1995
		JP	8012931 A	16-01-1996
EP 0688841 A	27-12-1995	JP	8001089 A	09-01-1996
		JP	8020745 A	23-01-1996
DE 4310414 A	06-10-1994	AU	6536294 A	24-10-1994
		WO	9422969 A	13-10-1994
		EP	0692007 A	17-01-1996
		US	5716678 A	10-02-1998
		ZA	9401850 A	24-01-1995
EP 0774499 A	21-05-1997	JP	9143421 A	03-06-1997
		US	5719234 A	17-02-1998
EP 0727468 A	21-08-1996	JP	8225770 A	03-09-1996
		CA	2168390 A	21-08-1996
US 5565243 A	15-10-1996	KEINE		
DE 4341235 A	08-06-1995	AT	162819 T	15-02-1998
		BR	9408231 A	26-08-1997
		DE	59405193 D	05-03-1998
		WO	9515347 A	08-06-1995
		EP	0731815 A	18-09-1996
		ES	2114734 T	01-06-1998
		JP	9505847 T	10-06-1997
US 4029842 A	14-06-1977	JP	924807 C	22-09-1978
		JP	51028876 A	11-03-1976
		JP	53004020 B	13-02-1978